



**Sofia Alexandra da
Costa Rodrigues**

**Controlo do parâmetro da cor em solventes
orgânicos recuperados**





**Sofia Alexandra da
Costa Rodrigues**

**Controlo do parâmetro da cor em solventes
orgânicos recuperados**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Francisco Avelino Da Silva Freitas, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Engenheira Lina Raimundo, Diretora Geral na EGEO Solventes SA, Diretora de Gestão de Resíduos na SISAV,SA - Grupo EGEO.

Dedico esta dissertação à minha mãe por me ter sempre apoiado e possibilitado a conclusão deste curso e ao meu namorado por ter sido o pilar mental que me deu força para nunca desistir.

o júri

presidente

Professor Doutor Carlos Manuel Santos Silva

Professor Associado da Universidade de Aveiro

Arguente Principal

Professor Doutor Jorge Augusto Fernandes Ferreira

Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Orientador

Licenciada Lina Manuela Marques Raimundo

Especialista da empresa EGEO Solventes

agradecimentos

Quero agradecer ao Professor Doutor Avelino Silva pela orientação prestada durante a construção da estrutura da dissertação.

Agradeço ao técnico de laboratório da empresa EGEO Solventes S.A Carlos Sebastião, que se demonstrou sempre disponível a ajudar e forneceu os antioxidantes e DPPH para a realização deste trabalho.

Quero ainda agradecer à Engenheira Lina Raimundo que se demonstrou disponível para esclarecer quaisquer dúvidas.

palavras-chave

cor, reciclagem de solventes, regeneração de solventes, antioxidante, DPPH, mercado de solventes

resumo

A EGEO Solventes S.A. é uma empresa que trabalha na recuperação de solventes orgânicos industriais usados, com o objetivo da sua reciclagem no mercado de solventes orgânicos. Um dos principais problemas neste setor está relacionado com o controlo da tonalidade dos solventes recuperados, pois convém que sejam incolores, assim como os seus equivalentes solventes virgens, para estimular os clientes do mercado de solventes a investirem em reciclagem.

Neste contexto, pretende-se com esta dissertação investigar possíveis métodos de controlar o parâmetro da cor em solventes regenerados através do equipamento disponibilizado pela empresa, de modo a aprimorar os produtos finais da empresa.

Com base no processo de recuperação utilizado pela empresa, foram replicadas a nível laboratorial destilações fracionadas como processo de separação para recuperar solvente orgânico e dividir o destilado em diferentes frações, distinguidas pela sua volatilidade, para que estas fossem analisadas minuciosamente.

Para suprimir a cor no solvente final, a EGEO Solventes recorre à administração do antioxidante ácido cítrico nos produtos, porém este método é falível e não funciona em todos os solventes orgânicos. Foram, então, conduzidos novos testes com antioxidantes para verificar o seu efeito em diferentes tipos de solventes orgânicos recuperados, tendo-se demonstrado um método teórico para aplicação de antioxidantes ao solvente orgânico, que permite passar da escala laboratorial para industrial de uma forma simples. Este método relaciona a atividade antioxidante através da sua interação com o radical DPPH, permitindo, assim, avaliar a captação de radicais. A administração de antioxidantes apresentou os resultados pretendidos na maior parte das amostras de solvente.

Conclui-se que existe uma percentagem de composição desconhecida nos solventes que pode estar inerente à formação de cor nos solventes orgânicos.

keywords

color, solvent recycling, solvent regeneration, antioxidant, DPPH, solvent market

abstract

EGEO Solventes S.A. is a company that works in the recovery of used industrial organic solvents, with the purpose of its recycling in the market of organic solvents. One of the main problems in this sector is related to the control of the hue of recovered solvents, as they should be colorless, as well as their virgin equivalents, to convince solvent market clients to invest in recycling.

In this context, it is intended with this dissertation to investigate possible methods of controlling the parameter of color in regenerated solvents through the equipment made available by the company, in order to improve the final products of the company

Based on the recovery process used by the company, fractional distillations as a separation process to recover organic solvent were replicated at laboratory level and, at the same time, the distillation was divided into different fractions, distinguished by their volatility, so that they could be analyzed in detail.

To suppress the color in the final solvent, EGEO Solvents uses acid citric as an antioxidant in their products, however this method is fallible and does not work in all organic solvents. Further tests with antioxidants were conducted to verify their effect on different types of organic solvents recovered. A theoretical method for the application of antioxidants to the organic solvent has been demonstrated, which allows to move from the laboratory to the industrial scale in a simple way. This method relates the antioxidant activity through its interaction with the radical DPPH, thus allowing to evaluate the uptake of radicals. The application of antioxidants shows the intended results in most of the solvent samples.

In conclusion, there is a percentage of unknown composition which might be inherent to the gain of color in organic solvents.

Índice

Introdução e estrutura da dissertação.....	1
CAPÍTULO I – Introdução teórica	3
I.1 - EGEO Solventes S.A.....	4
I.2 - A relevância da cor no mercado de solventes reciclados.....	7
I.3 - Estudo da inibição da cor nos solventes reciclados	8
I.4 - Antioxidantes e a sua utilização para a inibição da cor	9
CAPÍTULO II – Recuperação de Solventes Orgânicos	13
II.1 – Destilação fracionada	14
II.2 – Atividade experimental e resultados.....	14
II.2.3 - Caso 1: Carmona Lote TS051801	16
II.2.4 - Caso 2: Indaver.....	19
II.3- Discussão de Resultados	24
CAPÍTULO III – Estudo da atividade antixodidante.....	27
III.1 - Administração de antioxidantes em solvente limpo	28
CAPÍTULO IV – Estudo da aplicação de antioxidantes nos solventes reciclados	37
IV.1 - Descrição do método de administração de antioxidantes em amostras de solventes.....	38
IV.2 - Testes de administração de antioxidantes em amostras de solventes orgânicos.....	39
CAPÍTULO V- Conclusões	43
V.1 – Conclusões	44
V.2 – Recomendações	45

Índice de Figuras

Figura I.1 – Representação do passo de Iniciação de reações radicalares.....	10
Figura I.2 – Representação dos passos de Propagação das reações radicalares.....	10
Figura I.3 – Representação do passo de Terminação das reações radicalares.....	11
Figura II.1 - Esquema de montagem experimental de destilação fracionada com uma coluna de enchimento.	Error! Bookmark not defined.
Figura III.1 – Estrutura radicalar (1) e não radicalar (2) do DPPH	28
Figura III.2 - Espectro do DPPH• na gama de comprimento de onda do visível.	30
Figura III.3 - Registo da absorvância num comprimento de onda de DPPH• a 515nm em função da sua concentração.....	31
Figura III.4 - Concentração de ácido cítrico em função da sua atuação na inibição do DPPH• em percentagem.	33
Figura III.5 - Concentração de galato de propilo em função da sua atuação na inibição do DPPH• em percentagem.	34

Índice de Tabelas

Tabela II.1 - Resumo da destilação fracionada com uma coluna de enchimento da amostra de Carmona lote TS051801.....	16
Tabela II.2 – Valores obtidos a partir da análise de cromatografia gasosa da amostra de Carmona lote TS051801.....	18
Tabela II.3 – Resumo da destilação fracionada com uma coluna de enchimento de uma amostra do solvente orgânico Indaver.	20
Tabela II.4 - Resultados da análise cromatográfica da as frações destiladas da amostra de Indaver.	22
Tabela II.5 - Componentes identificados na amostra de Indaver por análise de cromatografia gasosa e a percentagem de cada um desses componentes na amostra.....	23
Tabela IV.1 – Valores de absorvância e atividade de antioxidante obtidos cada amostra de solvente orgânico fornecidos pela empresa EGEO Solventes S.A. para testes com antioxidante.....	39
Tabelas IV.2 – Resultados visuais obtidos pelos testes de aplicação de ácido cítrico em cada orgânico fornecidos pela empresa EGEO Solventes S.A., onde a concentração de antioxidantes corresponde à concentração necessária para a percentagem de inibição requerida para garantir a sua eficácia, de acordo com a Figura III.4.....	40
Tabela IV.3 – Resultados visuais obtidos pelos testes de aplicação de galato de propilo em cada solvente orgânico fornecidos pela empresa EGEO Solventes S.A., onde a concentração de antioxidantes corresponde à concentração necessária para a percentagem de inibição requerida para garantir a sua eficácia, de acordo com a Figura III.5.....	41

Nomenclatura

Siglas

DPPH	2,2-difenil-1-picrilidrazilo
IPA	Isopropanol
MEK	Etilmetilcetona
MIBK	Metil isobutil cetona
THF	Tetraidrofurano

Variáveis

$[i]$	Concentração do composto i
A_i	Absorvância da solução i
F_x	Fração de destilado número x da destilação fracionada
IC_n	Concentração de inibição DPPH correspondente à percentagem n
M_i	Massa molar do composto i
m_i	Massa do composto i
T	Temperatura
V_i	Volume da solução i

Introdução e estrutura da dissertação

Sendo a EGEO Solventes S.A. uma empresa unicamente dedicada à recuperação e reciclagem de solventes orgânicos, tem a necessidade de conseguir obter o valor máximo possível pelos seus produtos no mercado de solventes ou no retorno a clientes. O controlo do parâmetro da cor tem sido uma problemática que a empresa enfrenta diariamente nos produtos de solvente orgânico recuperado. Tendo em conta que os clientes deste mercado apreciam um aspeto incolor nos solventes recuperados, pois isso reflete equivalência a aparência de um solvente virgem e, conseqüentemente, um elevado grau de pureza, a EGEO Solventes S.A. procura encontrar uma solução geral para este desafio,

Apesar de alguns dos solventes orgânicos recuperados se encontrarem incolores quando são armazenados como produto final para exportação da empresa, estes adquirem pigmentação ao longo do tempo e apresentam uma tonalidade colorida, ao contrário do que se pretende, talvez devido à exposição à luz durante o seu armazenamento. Esta característica acaba por reduzir o seu valor no mercado e, por sua vez, aumenta o custo de tratamento do solvente, visto que a empresa acaba por recorrer a métodos adicionais para inibir a cor. O solvente orgânico mais problemático apresentado pela empresa está designado sob o nome Indaver e, até agora, a empresa falhou em controlar a sua coloração.

Com base nos desafios apresentados pela empresa, esta dissertação visa estudar o processo integral de recuperação de solventes orgânicos efetuado pela empresa EGEO Solventes S.A. com o intuito de tentar perceber em que momento é que a solução de solvente orgânico recuperado se torna passível de coloração, com o objetivo de encontrar uma solução para essa não conformidade. Caso não seja possível realizar uma intervenção no processo de recuperação, são estudados métodos de aplicação de antioxidantes de forma a inibir o desenvolvimento da cor em solventes orgânicos armazenados. Esta dissertação é baseada na continuação de outros trabalhos previamente realizados com vista na otimização dos mesmos e possível melhoria nos resultados obtidos [1,2].

O primeiro passo consiste num estudo ao processo de separação a nível laboratorial para recuperar solvente orgânico através de uma mistura de solvente orgânico contaminado,

fornecida pela empresa para o efeito. Este processo permite avaliar meticulosamente variáveis que possam influenciar a coloração do solvente, como a composição de destilado e o efeito que as diferentes temperaturas de ebulição têm no processo.

Dada a obtenção de solventes orgânicos recuperados pretende-se efetuar execuções experimentais com antioxidantes de modo a testar a sua atividade antioxidante em produtos finais, antes e após a exposição à variável luz, com o propósito de descobrir um método de administração de antioxidantes com o doseamento adequado. A utilização de antioxidantes visa inibir o aparecimento de cor no produto final, especialmente, durante o seu armazenamento.

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos, onde é possível verificar o cumprimento as metas acima delineadas.

O Capítulo I – Introdução, incluem uma contextualização teórica dos pontos fulcrais da dissertação.

No Capítulo II – Recuperação de solventes orgânicos, efetuaram-se processos de separação, a nível laboratorial, procedendo-se à separação de solventes orgânicos de uma mistura de solventes orgânicos contaminados, nas instalações laboratoriais da EGEO Solventes S.A, Inclui a descrição da atividade experimental, resultados e discussão dos mesmos.

O Capítulo III – Estudo da atividade antioxidante, inclui um estudo pormenorizado da atividade antioxidante de antioxidantes, disponibilizados pela empresa, face ao seu comportamento inibidor de 2,2-difenil-1-picrilidrazilo, DPPH.

No Capítulo IV – Estudo da aplicação de antioxidantes nos solventes reciclados, são aplicados os antioxidantes estudados em solventes orgânicos recuperados e avaliada a sua eficácia. A partir deste estudo, é desenvolvido um método de doseamento adequado de antioxidantes.

O Capítulo V – Conclusões e Recomendações, contém as principais conclusões da dissertação e inclui algumas recomendações para ideias futuras.

CAPÍTULO I

Introdução teórica

Para uma introdução à temática da dissertação, é destacada uma importante contextualização relativa à problemática da cor no mercado de solventes reciclados e a importância do controle sobre a mesma. Assim, este capítulo apresenta uma breve abordagem aos solventes orgânicos, à empresa EGEO e a forma em como esta efetua a reciclagem e regeneração de solventes orgânicos. Além disso, são abordadas algumas metodologias de remoção de cor, dando maior relevância à metodologia utilizada pela empresa EGEO.

I.1 - EGEO Solventes S.A.

A constante necessidade de contribuir para a sustentabilidade ambiental, incita uma consciencialização nas empresas para adotar políticas de Redução, Reutilização e Reciclagem. Isto aplica-se para a indústria de solventes orgânicos, que têm agora uma maior tendência para recorrer à recuperação de solventes utilizados e contaminados, de modo a satisfazer a necessidade desses produtos no mercado e diminuindo a contínua produção de novos solventes para o mercado.

A reciclagem de solventes orgânicos proporciona importantes benefícios na redução do impacto ambiental relativo à produção de solventes, reduzindo a quantidade de solventes sujos destinados a destruição por inceneração. Além disso, o custo de um solvente reciclado no mercado de solventes é grandemente inferior ao custo de um solvente virgem, sendo esta uma vantagem muito apelativa a empresas que procuram alternativas baratas na aquisição de solventes.

A EGEO Solventes S.A. é uma empresa dedicada à recuperação de solventes orgânicos, permitindo a sua reciclagem seguindo princípios de desenvolvimento sustentável. Os solventes orgânicos têm uma enorme variedade de possíveis utilizações como, por exemplo, a indústria de tintas e a indústria farmacêutica, onde podem ser utilizados como diluentes de tintas, vernizes e esmaltes, agentes de limpeza, desengordurantes universais, anticongelantes e decapantes. Isto significa que existem numerosos contaminantes incrementados no solvente orgânico após a sua utilização.

Tendo em conta que a EGEO não tem informação específica relativa aos contaminantes contidos nos solventes orgânicos que chegam às suas instalações, cabe à empresa efetuar análises para avaliar as características de cada solvente de forma a procurar o melhor método para proceder à reciclagem do solvente contaminado, de acordo com os recursos disponíveis,

Para facilitar a recuperação do solvente, a EGEO Solventes S.A conduz uma série de análise à escala laboratorial com o intuito de obter o maior número de informação possível sobre cada solvente orgânico sujo e evitar desperdícios a nível industrial.

Para além da limpeza do solvente, a EGEO tem de se certificar que o solvente reciclado corresponde às exigências do mercado de solventes, de modo a que o solvente reciclado contenha as mesmas características que o seu equivalente solvente virgem. Então, para cativar os clientes desse mercado a investirem em solventes reciclados, um solvente reciclado tem de cumprir os requisitos necessários para que consiga obter um valor de qualidade semelhante a um solvente virgem. Isto implica que a EGEO tem obrigação em controlar parâmetros como a percentagem de água, o teor de acidez e a coloração do solvente reciclado. Este último parâmetro é geralmente muito apreciado pelos clientes deste mercado, que veem a transparência de um solvente como uma reflexão do seu grau de pureza.

É neste último tópico relativo à coloração do solvente reciclado que assenta a grande questão da problemática da EGEO associada ao controlo do parâmetro da cor. Apesar dos solventes reciclados surgirem completamente incolores como produtos dos processos da sua recuperação e reciclagem, estes acabam por adquirir certas tonalidades de cor, que variam consoante o tipo de solvente, após algum tempo durante o seu armazenamento. Esta situação surge como um problema grave na indústria dos solventes reciclados, visto que um solvente reciclado com alguma coloração é imensamente desvalorizado devido ao seu aspeto.

O método de atuação da EGEO Solventes S.A. em relação ao tratamento de solventes orgânicos sujos adquiridos pela empresa envolve três passos:

1. Triagem do solvente sujo
2. Recuperação do solvente
3. Comercialização do solvente limpo

Após a chegada do solvente sujo às instalações da EGEO Solventes S.A., este é encaminhado para uma zona de armazenamento onde irá aguardar a sua triagem. Durante a triagem são recolhidas amostras do solvente sujo para serem analisadas no laboratório da

empresa. As análises incluem uma avaliação ao teor de água, ao teor de acidez e à composição do solvente sujo de modo a verificar se é possível uma agrupação com outros solventes sujos com a mesma composição, também armazenados dentro da empresa. Esta segregação de solventes por composição permite tornar o processo de recuperação de solventes, visto que torna possível a recuperação de uma maior quantidade de um certo tipo de solvente em vez de repetir o processo diversas vezes para quantidades menores. No laboratório são, ainda, efetuados testes de rendimento na recuperação do solvente com uma destilação simples ou com uma coluna de enchimento, o que possibilita obter uma ideia geral do rendimento que será obtido a nível industrial.

Para a recuperação do solvente, o processo tem início com um pré-tratamento ao solvente sujo onde são adicionados agentes de retenção de pigmentos. Esse solvente é, então, enviado para uma coluna de destilação, seguido pela decantação do destilado. Se ocorrer uma possível formação de uma fase aquosa, esta será removida através da adição de agentes secantes para provocar a sua desidratação, nomeadamente Cloreto de Cálcio, de modo a que o teor de água não seja superior a 2 % (m/m). Caso seja necessário proceder a este último passo, será obrigatório proceder a uma redistilação para remover o agente secante, após este se ter dissolvido. Esta redistilação assiste, também, na remoção de possíveis partículas que incrementem cor no solvente. Por último, para evitar que o solvente reciclado adquira coloração, é adicionado um agente antioxidante ao solvente de forma a estabilizar a cor do mesmo e este é reencaminhado para armazenamento na zona de solventes “limpos”, utilizando a terminologia da empresa.

Terminado o processo de limpeza do solvente, o objetivo da empresa foca-se em comercializar o produto final, isto é, o solvente limpo. Para tal, a empresa tem duas opções: reenviar o produto para a o cliente ou lançar o solvente reciclado no mercado de solventes, sob a marca ECOSOLVE, com o intuito de vender o produto a novos clientes [3].

I.2 - A relevância da cor no mercado de solventes reciclados

A cor é onnipresente e uma fonte de informação extremamente importante e os olhos humanos reagem à cor ao absorver comprimentos de onda na gama da luz do visível, por meio de transmissão, reflexão ou emissão de luz. Um ser humano consegue gerar uma opinião forte acerca de um produto devido apenas à tonalidade que apresenta. Por exemplo, no mercado de solventes reciclados, a tonalidade incolor de um produto será associada a um grau máximo de pureza e de sucesso na sua recuperação.

A cor está, também associada à distribuição eletrônica das moléculas e às transições dos eletrões entre estados energéticos, pelo que quando um solvente obtém alguma coloração pode significar que ocorreu alguma reação e que se formaram novos compostos que agora absorvem luz no espectro visível.

Alguns dos fatores que contribuem para o aparecimento de cor, verificados por colaboradores da EGEO Solventes S.A., incluem o contato com a luz e, por vezes, com o oxigénio catalisam o aparecimento de cor, que devem provocar de reações de oxidação nos solventes orgânicos.

A alta importância da cor é um reconhecimento do entendimento das empresas de que a cor tem uma forte manipulação visual, capaz de provocar uma resposta mais rápida ao aspeto do produto do que às características do produto, descritas na sua informação. O estudo da supressão da cor é uma área que tem sido ativamente investigada ao longo dos anos, porém ainda não foi, efetivamente, encontrada uma solução geral ao problema, talvez porque este ainda não tenha sido devidamente compreendido [4].

I.3 - Estudo da inibição da cor nos solventes reciclados

É de realçar que o processo de recuperação de solventes orgânicos sujos é extremamente difícil de replicar de igual modo para todos solventes orgânicos a tratar, devido à variabilidade da composição de alimentação. Isto torna a obtenção de resultados positivos na inibição de cor num enorme desafio, tendo em conta que há diversas variáveis em jogo e que um método de resolução do problema pode ser viável para determinados solventes orgânicos e inviável para outros.

De acordo com os dados fornecidos pela empresa EGEO Solventes, S.A., a destilação tem capacidade para remover a cor do solvente orgânico recuperado. Isto significa que certos compostos indutores de coloração, também denominados de cromóforos, presentes no solvente sujo ficam retidos na montagem fabril em vez de saírem misturados no solvente orgânico como produtos. Existe ainda a possibilidade de que algum destes compostos seja arrastado por vapor para o recipiente de solvente limpo e provoque tonalidades indesejadas na sua coloração do produto final.

Além disso, outra informação fornecida pela empresa indica que a adição de um antioxidante tem tendências para inibir a cor de um solvente orgânico. Isto infere que possa haver a ocorrência de reações radicalares provocadas por exposição do solvente orgânico à luz ou oxigénio, dando origem à formação de compostos fotolíticos.

Ao longo desta dissertação pretende-se estudar, nomeadamente, a composição íntegra de alguns solventes orgânicos durante a sua recuperação por destilação fracionada, onde cada fração é analisada por cromatografia gasosa, tirando proveito do equipamento do laboratório da empresa, e o estudo da aplicação de antioxidantes para estabilizar solventes orgânicos e evitar a sua oxidação perante exposição à luz, que aparenta ser uma causa do aparecimento da cor

Um método para o controlo da cor proposto à empresa inclui a utilização de recipientes de armazenamentos opacos e bem selados, de forma a evitar a exposição à luz. Este método foi rejeitado, porque apesar de ser possível controlar este aspeto dentro das instalações da empresa, quando o produto final é devolvido ao cliente ou vendido no mercado de solventes, existe a

possibilidade de ser exposto à luz quando utilizado, levando à aquisição de cor. Este acontecimento iria originar insatisfações nos clientes e possíveis reclamações e perda de confiança na empresa EGEO.

I.4 - Antioxidantes e a sua utilização para a inibição da cor

De um modo geral, os antioxidantes são moléculas que permitem inibir a formação de radicais livres ou completar as suas necessidades energéticas, com o intuito de atrasar a oxidação de uma substância. A oxidação é caracterizada por uma série de reações em cadeia que ocorrem de forma repetitiva, onde são criados intermediários contendo radicais livres que impulsionam a continuação da cadeia de reações. Assim, para contrariar a continuação das reações oxidativas, são adicionados antioxidantes com o objetivo de captar os radicais livres e terminar o ciclo de reações.

Existem vários tipos de antioxidantes e cada um difere na sua forma de atuação perante um determinado radical livre. No entanto, apesar da enorme variedade de antioxidantes, o conceito da sua aplicação é comum e integra sempre o objetivo de inibir reações auto-oxidativas de um certo produto, as quais poderiam degradar o mesmo [5].

Para compreender o mecanismo de atuação de antioxidantes, é necessário também compreender a formação de radicais livres. Um átomo ou molécula será denominado por radical livre caso contenha um eletrão não emparelhado e estas espécies são consideradas instáveis e bastante reativas. Os radicais livres podem formar-se de forma espontânea, podem originar a partir de exposição a ambientes com luz (fotólise), calor (termólise) ou radiações eletromagnéticas (ionização), podem formar-se durante uma reação de oxidação-redução, onde ocorre transferência de carga, ou, ainda, devido a uma cisão homolítica [6].

As Figuras I.1, I.2 e I.3 descrevem, de uma forma muito sintética e generalizada, os passos da cadeia de reações radiculares que levam à formação de radicais livres, onde R e R' representam dois compostos [7].

O primeiro passo é denominado por Iniciação e corresponde ao início da cadeia de formação de radicais. Na Figura I.1 ocorre cisão homolítica de uma molécula provocada por calor ou radiação, dando origem a átomos com radicais livres.

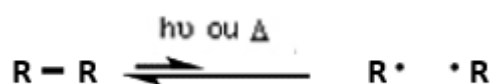


Figura I.1 – Representação do passo de Iniciação de reações radiculares.

Assim que um radical livre é criado, este pode reagir com moléculas estáveis para formar novos radicais livres. Estes irão, por sua vez, formar ainda mais radicais livres e continuar a sua propagação. Este fenómeno está grosseiramente descrito na Figura I.2 em dois passos.

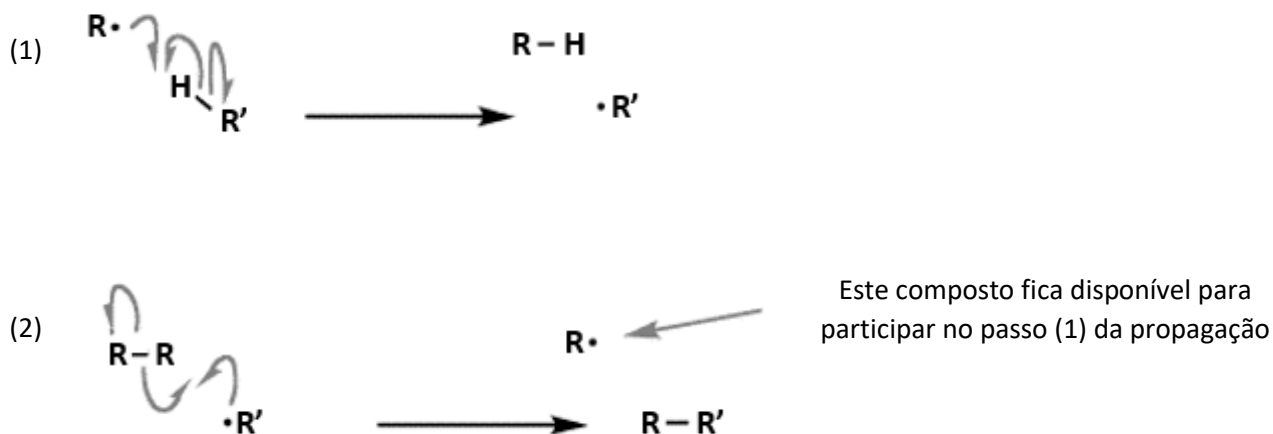


Figura I.2 – Representação dos passos de Propagação das reações radiculares.

A Terminação das reações em cadeia ocorre quando duas espécies portadoras de radicais livres reagem entre si, formando um composto estável, sem radicais livres. A Terminação encontra-se descrita pela Figura I.3.



Figura I.3 – Representação do passo de Terminação das reações radicalares.

Estudos mostram que, de um modo geral, é possível administrar agentes antioxidantes para inibir os radicais livres que se tenham formado num solvente orgânico e, desta forma, estabilizá-lo. A utilização de um agente antioxidante é uma das práticas mais comuns na indústria de reciclagem de solventes, visto que é um dos procedimentos menos dispendiosos que uma empresa pode aplicar [8].

CAPÍTULO II

Recuperação de solventes orgânicos

Este capítulo foca-se maioritariamente na recuperação de solventes orgânicos sujos através de destilações fracionadas com coluna de enchimento para a posterior análise do seu comportamento face à exposição solar e análises com antioxidantes.

II.1 – Destilação fracionada

A destilação fracionada, tal como o nome indica, consiste num processo de separação por destilação cujo objetivo é conseguir separar vários componentes com diferentes volatilidades de uma mistura, através do aquecimento da mistura a diferentes temperaturas de ebulição. A metodologia deste processo implica que, assim que se atinja a temperatura de ebulição de um componente, este será extraído do sistema na sua totalidade. De seguida, aguarda-se que a temperatura suba até estabilizar na temperatura de ebulição do próximo componente mais volátil e esse será, por sua vez, retirado do sistema e procede-se do mesmo modo para os restantes componentes até a evaporação de componentes terminar. Este tipo de destilação, apesar de ser algo demoroso e pouco conveniente para o operador em laboratório, permite que os vários componentes da mistura possam ser separados em recipientes diferentes para uma análise completa da composição integral da mistura, caso esta seja desconhecida [9].

Para a destilação fracionada em particular efetuada, utilizou-se uma coluna de enchimento com anéis Rasching. A coluna de enchimento permite que o contato entre as fases líquida e gasosa seja contínuo e, dessa forma, possibilidade uma menor queda de pressão no sistema.

II.2 – Atividade experimental e resultados

A Figura II.1 descreve visualmente o esquema de montagem para a atividade experimental, ou seja, para a destilação fracionada com uma coluna de enchimento com anéis Rasching.



Figura II.1 - Esquema de montagem experimental de destilação fracionada com uma coluna de enchimento, onde a imagem da esquerda representa a metade de baixo da montagem e a imagem direita representa a metade de cima.

Na zona inferior da Figura II.1, encontram-se o balão com a mistura de solvente sujo com um termómetro para controlar a temperatura da mistura e uma manta de aquecimento que irá fornecer energia em forma de calor para o sistema, de modo a aquecer a mistura de solvente sujo a diferentes temperaturas que representam a temperatura de ebulição dos vários compostos integrados na mistura. Estes irão sair por ordem crescente de temperatura de ebulição e separados em frações dentro do balão que se encontra em suspensão, isto é, sempre que ocorre uma variação na temperatura, o balão é trocado para evitar que compostos com diferentes temperaturas de ebulição se misturem. Ligado ao balão com a mistura de solvente sujo, encontra-se a coluna de enchimento com anéis Rasching com uma saída com torneira para o solvente limpo e, por cima dessa coluna, está o sistema de refrigeração por onde circula água fria.

II.2.3 - Caso 1: Carmona Lote TS051801

Para primeira destilação fracionada com coluna de enchimento efetuada, pesaram-se 150,12g de uma amostra de solvente orgânico sujo de Carmona lote TS051801 fornecida pela empresa para estudo. A partir dessa mistura foram retiradas 12 frações de destilado a temperaturas de ebulição diferentes. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela II.1 e verifica-se que o rendimento desta destilação foi de 78,31%, cujo valor representa um rendimento positivo para o processo.

Após a destilação da amostra em frações, colocaram-se essas frações em exposição ao sol durante 5 dias para verificar o efeito da luz nas mesmas. Aparentemente, os resultados demonstraram que não houve qualquer influência da luz na cor desta amostra, pelo que a cor apresentada se manteve constante.

Tabela II.1 - Resumo da destilação fracionada com uma coluna de enchimento da amostra de Carmona lote TS051801.

T(°C)	Fração	m _{destilado} (g)	m _{destilado} (%)	Tonalidade (antes da exposição à luz)	Tonalidade (após exposição à luz)
54-58	F1	7,800	5,20	Incolor	Incolor
60-63	F2	18,459	12,30	Incolor	Incolor
64-68	F3	35,660	23,75	Incolor	Incolor
69-73	F4	20,500	13,66	Incolor	Incolor
79-83	F5	3,780	2,52	Amarelo claro	Amarelo claro
85,5-87	F6	2,897	1,93	Incolor (com 2 fases)	Incolor (com 2 fases)
89-93	F7	2,213	1,47	Incolor (com 2 fases)	Incolor (com 2 fases)
104-108	F8	1,865	1,24	Incolor	Incolor
114-116	F9	1,820	1,21	Incolor	Incolor
117-120	F10	3,485	2,32	Incolor	Incolor
122-125,5	F11	13,094	8,72	Incolor	Incolor
126-127	F12	4,480	2,98	Amarelo claro	Amarelo claro
	Total	117,553	78,31		

É de realçar que as frações F5 e F12 apresentam uma tonalidade amarelada, o que significa que a composição dessas frações possa conter certas características que induzam coloração na solução integral de solvente orgânico limpo, isto é, após este ser recuperado.

Assim, considerar intervalos de temperatura para separar os componentes cromóforos do resto da solução de solvente orgânico recuperado, pode ser uma medida de controlo do parâmetro da cor. Porém, esta medida implica o conhecimento prévio e preciso e, por isso, a sua aplicação industrial pode ser árdua e dispendiosa.

Para uma análise minuciosa à composição de cada fração, procedeu-se a uma análise de cromatografia gasosa através de um aparelho da marca Agilent Technologies e modelo 7820A, disponibilizado pelo laboratório da empresa EGEO Solventes, S.A.. A composição de cada fração de solvente orgânico recuperado lida no aparelho de cromatografia gasosa pode ser consultada na Tabela II.2.

Tabela II.2 – Valores em percentagem obtidos a partir da análise de cromatografia gasosa da amostra de Carmona lote TS051801.

	Naftas leves	Acetona	Ac. Metilo	Ac. Etilo	MEK	IPA	Etanol	n- propilo	MIBK	Butanol	Tolueno	Ac. Butilo	Isobutanol	Xileno	C9 Tipo 1	Total
F1	13,8285	9,7536	31,1844	6,1217	35,3111	0	0	0	0	2,4812	0	0	0	0	0	98,6805
F2	0	7,2898	14,3712	10,7861	59,3210	0	0	0,6900	0	0	7,5410	0	0	0	0	99,9991
F3	0	2,7967	1,8786	8,9802	67,5089	0	0,6616	1,8644	0	0	10,9455	2,957	0	0,9628	0	98,5557
F4	0	0	0	4,8033	59,9997	0,9785	1,4038	4,6589	1,0110	0	11,8969	9,3645	0,6234	3,5221	0	98,2621
F5	0	0	0	2,3332	35,5957	1,3445	3,5967	9,8064	2,5775	0	19,5588	16,1106	3,7713	4,7993	0	99,4940
F6	0	0	0	0,8011	13,3155	0,3942	5,0918	9,2017	3,0724	0	15,9825	34,606	6,4036	9,5285	0	98,3973
F7	0,5362	0	0	0,7742	12,2398	0,4476	3,0858	9,8475	3,0978	0	16,5014	31,8413	8,6759	11,9644	0	99,0119
F8	0	0	0	0	5,8995	0	0	7,8884	3,5051	0	12,3205	38,0232	11,0819	20,2564	0	98,9750
F9	0,4535	0	0	0	3,2866	0	0	6,0310	3,3138	0	8,8765	44,084	8,5568	23,104	0,9343	98,6405
F10	0	0	0	0	1,3906	1,4934	0	4,12	3,0441	6,3113	0	49,6257	6,9409	24,3613	1,2653	98,5526
F11	0	0	0	0	0	0	0	1,0712	1,9804	2,3509	0	64,6293	1,4503	23,2606	3,5286	98,2713
F12	0	0	0	0	0	0	0	0	0,9429	0,8049	0	67,882	0	21,3169	6,0256	96,9723

Analisando a Tabela II.2, ao comparar a composição de F5 com outras frações incolores, não se encontra nenhuma diferença visível na composição de compostos identificados, o que significa que a análise de cromatografia não é suficiente para determinar a razão do aparecimento da cor. Já para a fração 12, a única diferença visível é o facto de esta ter uma maior quantidade de C9 Tipo 1, mas isso não é uma condição suficiente para identificar a origem da cor amarela. Esta análise de cromatografia gasosa não contribui, por si só, para a investigação do efeito ou do componente causador de coloração para o solvente orgânico Carmona Lote TS051801.

II.2.4 - Caso 2: Indaver

A segunda amostra destilada foi uma mistura de 403,41g de solvente orgânico sujo Indaver, também fornecida pela empresa para estudo. No caso desta destilação fracionada, foram retiradas 21 frações de destilado a temperaturas de ebulição diferentes. Isto significa que a composição desta amostra tem muito mais variedade de componentes na sua composição, o que pode render a sua recuperação mais complicada do que a amostra utilizada no caso anterior. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela II.3 onde se verifica um rendimento de 91,26%, que é um valor positivamente muito satisfatório para esta destilação.

Tal como no Caso 1, as frações de destilado foram expostas a luz solar durante 5 dias para analisar o seu comportamento face à luz. Ao contrário do caso anterior, a exposição à luz teve consequências visuais para algumas destas frações de destilado, nomeadamente para as frações F6, F7, F8, F15, F16, F18, F19, F20 e F21 que adquiriram uma tonalidade amarela.

Tabela II.3 – Resumo da destilação fracionada com uma coluna de enchimento de uma amostra do solvente orgânico Indaver.

Fração	T(°C)	m _{destilado} (g)	m _{destilado} (%)	Notas	
				Antes da exposição à luz	Após exposição à luz
F1	51,5-54	2,2760	0,56	Incolor	Incolor
F2	55,5-58,5	9,8006	2,43	Incolor	Incolor
F3	59-61	15,9558	3,96	Incolor	Incolor
F4	62,5-64	6,8112	1,69	Incolor	Incolor
F5	66-69	8,8557	2,20	Incolor	Incolor
F6	70-74,5	19,7713	4,90	Amarelado	Amarelado
F7	77	1,9197	0,48	Amarelado forte e gorduroso	2 fases: 1 Incolor; 1 Amarela
F8	81-83,5	2,0077	0,50	Amarelado e gorduroso	2 fases: 1 Incolor; 1 Amarela baça
F9	86,5-87	3,9991	0,99	Incolor	Incolor
F10	88,5-89	1,2653	0,31	Incolor	Incolor
F11	110-114	1,0169	0,25	Incolor	Incolor
F12	116-115	1,9085	0,47	Incolor	Incolor
F13	126-129	220,0060	54,54	Incolor	Incolor
F14	130-134	36,7590	9,11	Incolor	Incolor
F15	135-139	14,5060	3,60	Incolor	Ligeiramente amarelado
F16	140-142	4,4275	1,10	Incolor	Amarelo claro
F17	144-147	6,0496	1,50	Incolor	Incolor
F18	148,3-150	3,0804	0,76	Incolor	amarelo forte
F19	151,5-153	2,4574	0,61	Incolor	Amarelo claro
F20	155-158	3,0159	0,75	Incolor	Amarelo
F21	159-160	2,2443	0,56	Incolor	Amarelo forte
		368,134	91,26	Total	

Na Tabela II.3 verifica-se que a maior parte do destilado é obtido na fração F13 e que, acima desse intervalo de temperaturas, o destilado obtido torna-se inconstante na sua tonalidade adquirindo, na maior parte das frações a partir daí retiradas, uma cor amarela. Uma hipótese para contornar o aparecimento de cor nesta situação pode estar relacionado com o controlo da temperatura na destilação a nível industrial, terminando o processo dentro de um limite máximo de temperatura.

De seguida, efetuou-se uma análise de cromatografia gasosa a estas frações de destilado, na esperança de encontrar alguma anomalia na sua composição que pudesse ser a causa da coloração no solvente orgânico recuperado. Os valores obtidos pelo aparelho de cromatografia gasosa podem ser consultados na Tabela II.4.

Tabela II.4 – Resultados, em percentagem, da análise cromatográfica das frações destiladas da amostra de Indaver.

	Naftas leves	Acetona	Ac. Metilo	Ac. Etilo	MEK	Metanol	IPA	Etanol	n- propilo	Butanol	Tolueno	Ac. Butilo	Isobutanol	Xileno	C9 Tipo1	Total
F1	37,3420	27,1761	22,5266	0	0,1262	12,8291	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100,0000
F2	8,0440	36,8975	25,7050	0	0,8470	20,2773	0	0	0	4,9498	0	0	0	0	0	96,7206
F3	0	37,9937	16,0625	3,8647	0,7082	21,653	0	0	0	10,6194	0	0	0	0	0	90,9015
F4	0	34,154	11,8025	5,2512	2,2618	19,077	0	0	0	0	14,5343	0	0	0	0	87,0808
F5	0	21,5974	4,4297	6,4796	4,4081	13,7662	4,0656	0	0	0	22,3283	3,0304	0	0	0	80,1053
F6	0	6,2819	0	7,7352	9,3681	3,9007	5,7926	0	0	0	25,8372	6,9887	0	0	0	65,9044
F7	0	0	0	7,4665	12,0575	0	2,7489	0	0	0	43,402	14,6222	0	2,8237	0	83,1208
F8	0	0	0	5,2403	8,5604	0	0	0	0	0	46,2948	27,0091	0	4,9934	0	92,0980
F9	0	0	0	2,0158	3,2009	0	0	0	0	0	45,8104	39,6278	2,0489	7,2962	0	100,0000
F10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	46,4772	45,4392	0	8,0836	0	100,0000
F11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	42,1819	46,7832	2,0055	9,0294	0	100,0000
F12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	33,0083	55,7423	0	11,2493	0	99,9999
F13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8,4444	0	81,1026	0	10,453	0	100,0000
F14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	61,552	0	27,9531	10,4919	99,9970
F15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	40,1609	0	39,1817	20,6574	100,0000
F16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20,0044	0	48,2305	31,7652	100,0001
F17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8,4509	0	45,0703	44,2847	97,8059
F18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,2612	0	37,9808	53,7149	94,9569
F19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	32,3225	62,0817	94,4042
F20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25,29	66,0072	91,2972
F21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14,745	75,2132	89,9582

Pela Tabela II.4, não se conseguem tirar conclusões acerca da tonalidade das frações que apresentam cor amarela. Os dados obtidos não permitem relacionar as frações incolores com as frações com cor amarela. Apesar de terem sido identificados compostos diferentes nas várias frações, não existe nenhuma distinção clara na composição das frações que permita concluir que a origem da cor provém de um determinado composto identificado por análise cromatográfica gasosa.

Para tentar compreender se há alterações notórias nas composições das substâncias, utilizou-se o aparelho de cromatografia gasosa para realizar uma comparação na composição de uma amostra limpa do solvente Indaver, não dividida em frações, antes e depois de 5 dias de exposição solar. Os resultados encontram-se na Tabela II.5.

Tabela II.5 - Componentes identificados na amostra de Indaver por análise de cromatografia gasosa e a percentagem de cada um desses componentes na amostra.

Componentes da amostra	Composição antes de exposição solar (%)	Composição após exposição solar (%)
Naftas leves	0,2573	0,2566
Xileno	16,1115	15,6755
C9 Tipo 1	10,0794	10,1617
Acetona	3,9403	3,0682
Ac. Metilo	1,0778	1,0751
THF	0,2854	0,2877
Ac. Etilo	0,6376	0,6236
MEK	2,0051	2,0780
IPA	0,3016	0,2321
Etanol	0,3611	0,2743
n-Propilo	0	0
MIBK	0,7128	0,8272
Butanol	0,2142	0,2247
Tolueno	6,9665	6,9423
Isobutanol	1,1887	1,9484
Total	44,1393	43,6755

Ao observar a Tabela II.5, nota-se uma percentagem de composição total desconhecida muito maior do que na análise por frações obtidas de uma destilação fracionada do mesmo solvente. É importante realçar que as amostras expostas à luz solar adquiriram, também, uma tonalidade amarelada. Comparando esta última análise com a situação apresentada pela análise de cada fração da Tabela II.4 com a sua tonalidade na Tabela II.3, especula-se que existam compostos indutores de cor na gama de composição desconhecida. Esta composição desconhecida está relacionada com uma falta de informação na base de dados, à qual a empresa recorre para efetuar as análises de cromatografia gasosa.

Tendo em conta que os resultados apresentam uma diferença mínima na composição e que existe uma composição total desconhecida relativamente elevada, esta situação não foi replicada para o caso 1.

II.3- Discussão de Resultados

A partir das atividades experimentais efetuadas, é possível identificar o intervalo de temperaturas onde algumas frações de destilado não são incolores, o que dá a ideia que de existe algo na composição dessas frações com tendências a coloração. Por outro lado, um dos motivos dessa coloração pode ser explicado por um arrasto de partículas cromóforas. Estas partículas, ficam retidas na zona da mistura contaminada durante a destilação e são descartadas como lamas, mas por meio de arrasto podem contaminar a tonalidade de destilado sem acusação da presença na composição da fração pelo teste de cromatografia, passando completamente despercebidas.

Sugeriu-se um controlo de temperatura evitar a coloração do destilado. No entanto, o problema em operar um processo de separação a nível industrial utilizando um método que considera intervalos de temperatura com o objetivo de dividir as frações de destilado que saíam incolores das frações problemáticas, com tendência a apresentar coloração, implica um conhecimento muito específico do comportamento de cada solvente orgânico e, por isso, a sua

aplicação industrial iria necessitar de muitas execuções experimentais a nível laboratorial. Esta solução seria, então, algo dispendiosa devido à panóplia de solventes orgânicos contaminados que a empresa recebe nas suas instalações e, além disso, tem uma certa propensão à diminuição do rendimento geral do processo. Caso a empresa se quisesse dedicar a este critério em redor da temperatura de ebulição, a implementação de fotómetros em linha na coluna de destilação seria uma adição interessante ao processo para facilitar a monitorização do parâmetro da cor.

CAPÍTULO III

Estudo da atividade antioxidante

Este capítulo contém um método descritivo para avaliar a quantidade de antioxidante a administrar a solventes limpos para impedir corretamente a sua oxidação, assim como o estudo da reação desses mesmos solventes perante a sua aplicação. Para tal, serão estudados dois dos antioxidantes mais comuns para o efeito, disponíveis pela empresa: o ácido cítrico e o galato de propilo.

III.1 - Administração de antioxidantes em solvente limpo

Para inibir a coloração de uma solução, a EGEO Solventes S.A. adiciona antioxidantes aos solventes regenerados, nomeadamente o ácido cítrico, pois reduzem consideravelmente a formação de radicais.

Antes de efetuar a aplicação de qualquer antioxidante diretamente num solvente limpo, é necessário determinar a quantidade que garante a maior eficácia na inibição da oxidação. Para tal, a empresa EGEO sugeriu a utilização do radical livre 2,2-difenil-1-picril-hidrazilo, também conhecido como DPPH, visto que este produto já estava disponível no laboratório da empresa. Após consulta de diversas fontes informativas, verificou-se que o DPPH faz parte de um dos métodos mais utilizados universalmente para a avaliação da capacidade oxidativa de antioxidantes, tendo em conta que é relativamente estável e preciso [10].

O método consiste, primeiramente, na adição de uma pequena dose de DPPH a uma solução de etanol, o que vai originar uma tonalidade violeta na mistura. O objetivo será aplicar um antioxidante que possa doar um átomo de hidrogénio para reduzir o eletrão livre no átomo de azoto do DPPH [11].

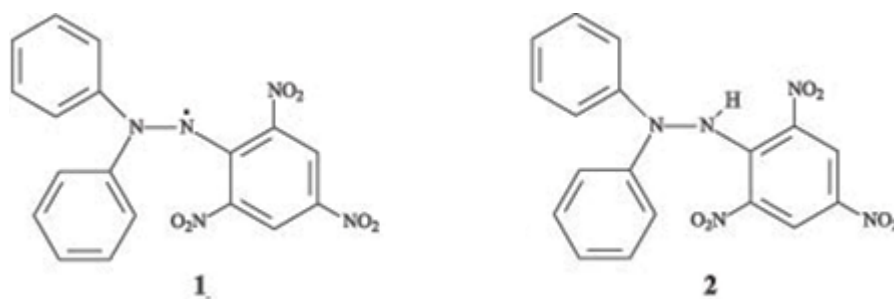


Figura III.1 – Estrutura radicalar (1) e não radicalar (2) do DPPH [12]

Ao aplicar a quantidade certa de antioxidante na mistura, é inibido o radical livre do DPPH e, desta forma, a solução de etanol voltará a ficar incolor. Isto acontece, porque ao receber um átomo de hidrogénio, a solução de DPPH fica na sua forma reduzida e, consequentemente, a cor será revertida para o incolor original. O processo envolve a utilização de um aparelho de espectrometria para medir, de forma rigorosa, a absorvância de soluções com diferentes quantidades de antioxidante. Assim, será possível construir uma reta de calibração sobre a forma como diferentes doses de antioxidante atuam no DPPH, permitindo associar esse doseamento a uma determinada percentagem de inibição de DPPH. O próximo passo é aplicar o DPPH a uma amostra de solvente limpo e medir a sua absorvância por espectrometria, sendo então possível identificar a sua percentagem de inibição de DPPH na reta de calibração e, por conseguinte, a dose necessária de antioxidante necessária para satisfazer essa inibição [13,14].

Desta maneira, será possível dosear adequadamente o antioxidante no solvente limpo e obter os melhores resultados da sua aplicação. Uma dosagem correta é extremamente importante, pois tanto a insuficiência ou o excesso de quantidade de antioxidante terão resultados adversos ao pretendido.

Conforme a literatura indica, o radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazilo (DPPH•) é utilizado para testar a eficiência de antioxidantes. No entanto, é importante realçar que a sua utilização é baseada num método com uma fiabilidade alta, mas que apesar disso pode conter erros em relação ao caso estudado, e que as condições de reação de substâncias com DPPH não serão possíveis de controlar tão rigorosamente quanto descritas na literatura [15].

Para dar então início à atividade descrita pelo método da literatura, foi traçado o espectro de absorção do DPPH no visível (400-800nm), para confirmar a localização do pico de absorvância do DPPH•. Pela Figura III.1, verifica-se que o pico se encontra aproximadamente nos 515nm, tal como referido na literatura, e será neste comprimento de onda que se irão registar as absorvâncias de diferentes soluções de antioxidantes e DPPH• durante a realização do teste [16,17].

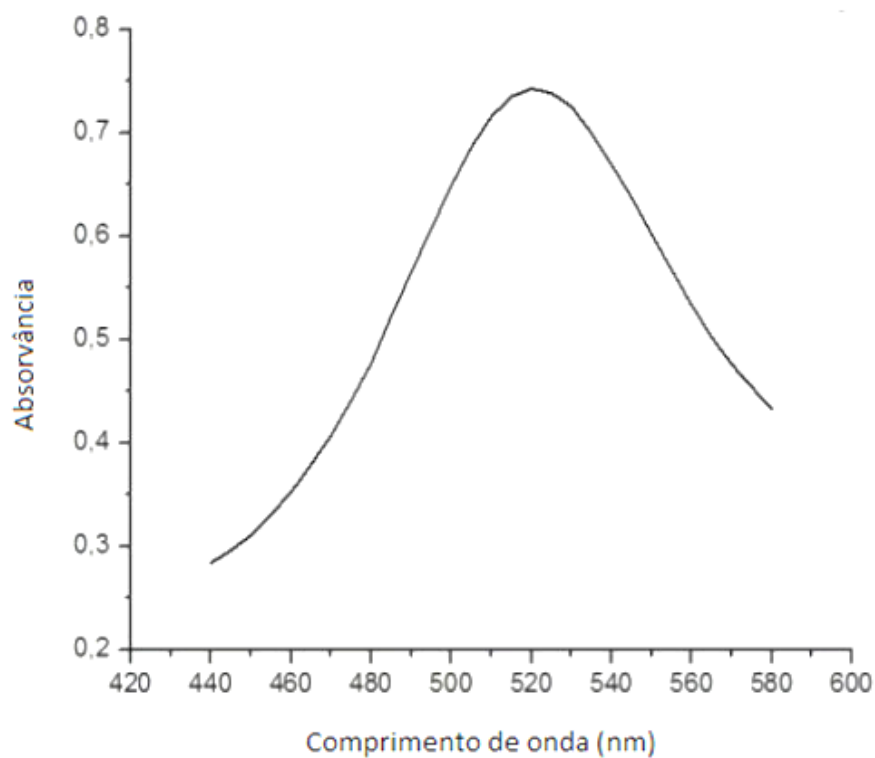


Figura III.2 - Espectro do DPPH• na gama de comprimento de onda do visível [11], idêntico ao espectro registado no espectrofotómetro do laboratório da empresa.

Nesse comprimento de onda de 515nm, correspondente ao pico de absorção, foram medidas as absorvâncias de uma gama de soluções com diferentes concentrações de DPPH diluído em etanol puro (99,99%). Assim, foi possível analisar o comportamento da concentração de DPPH face à lei de Beer, de forma a identificar a gama de concentrações DPPH• que se podem utilizar no teste [18].

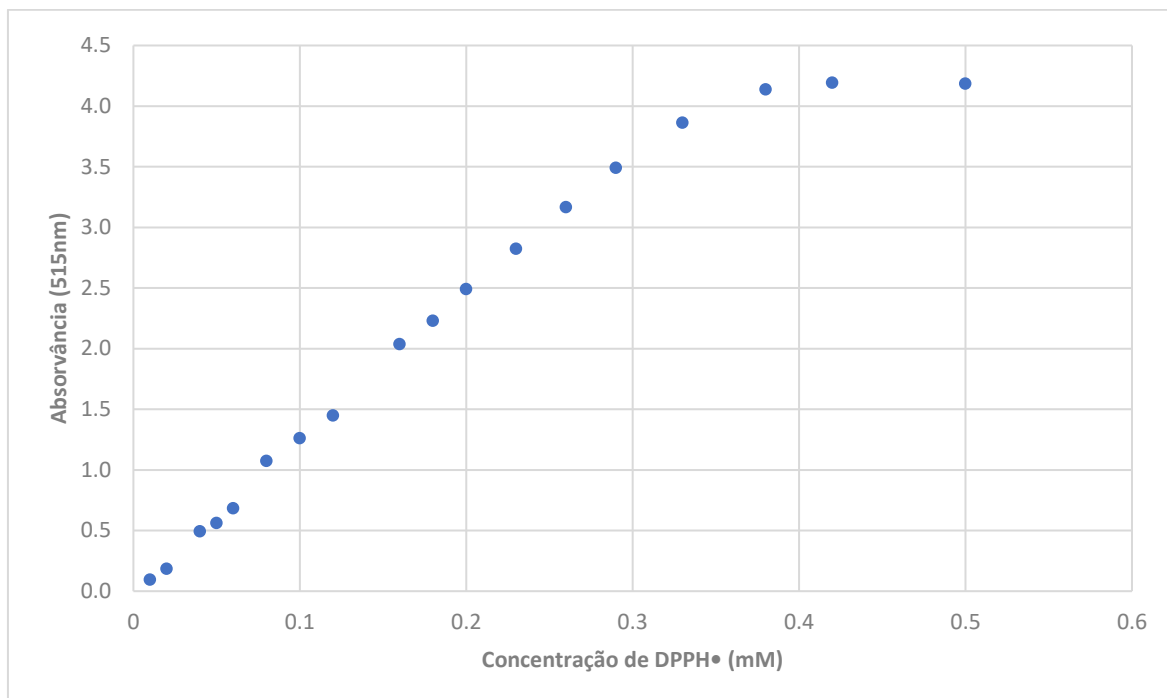


Figura III.3 - Registo da absorvância num comprimento de onda de DPPH• a 515nm em função da sua concentração.

Pretende-se trabalhar com concentrações que descrevem a lei de Beer, que afirma que a absorvância de uma amostra é diretamente proporcional ao seu comprimento de onda. Analisando a Figura III.2, verifica-se que a partir de uma concentração de 0,35mM a relação da absorvância em função da concentração deixa de seguir o comportamento de uma equação de 1ª ordem, apresentando desvios à lei de Beer. Isto significa que se deve trabalhar com concentrações abaixo desse valor para que os testes a efetuar sejam bem sucedidos.

Para a realização destas atividades experimentais, a empresa disponibilizou ácido cítrico e galato de propilo.

Começando com o teste antioxidante do ácido cítrico, preparou-se uma solução mãe com uma concentração de 670mM, pesando 64,361g de ácido cítrico para um balão de 0,5L e

diluindo em etanol puro. A partir dessa solução mãe foram preparadas 15 soluções de concentrações diferentes, mas conhecidas, de ácido cítrico.

A cada uma dessas soluções preparadas foram retiradas alíquotas de 3mL para recipientes apropriados para utilização no espectrofotômetro e foi adicionado 1mL de DPPH com uma concentração de 0,2mM a cada recipiente. Agitaram-se os recipientes para homogeneizar a mistura e aguardaram-se 30min para que se completasse a reação.

De seguida, mediu-se a absorvância de cada solução com o auxílio de um espectrofotômetro no comprimento de onda de 515nm, utilizando como branco uma solução de 1mL de DPPH• de 0,2mM diluído em 3mL de etanol puro, onde $A_{DPPH_{branco}} = 0,5175$.

Pela literatura, calculou-se a percentagem de inibição do DPPH, também designada por atividade antioxidante, através da Equação 1 [17].

$$\%Inibição\ do\ DPPH = \frac{A_{DPPH_{branco}} - A_{DPPH_{amostra}}}{A_{DPPH_{branco}}} \times 100 \quad (1)$$

Para a válida utilização da Equação (1) é importante confirmar que os valores de absorvância se encontram dentro do comportamento da Lei de Beer-Lambert.

Os resultados obtidos da análise de espectrofotometria encontram-se no gráfico da Figura III.3. Esse gráfico demonstra que a atividade antioxidante do ácido cítrico aumenta de forma proporcional e de certa forma linear com a sua concentração.

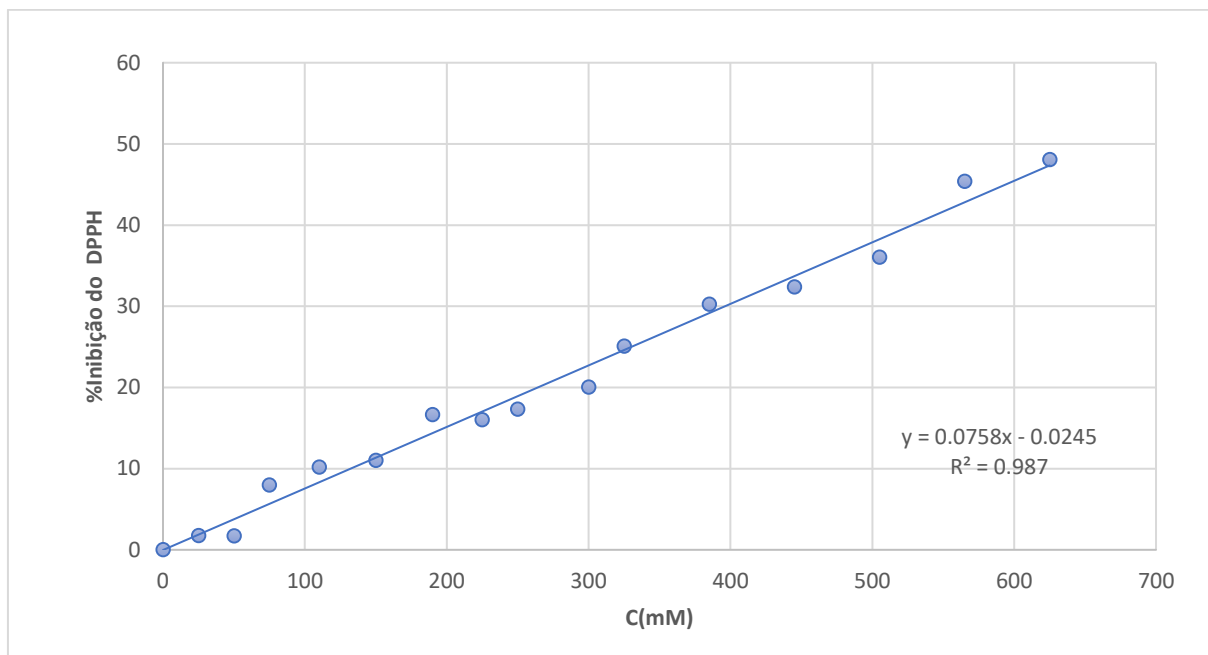


Figura III.4 - Concentração de ácido cítrico em função da sua atuação na inibição do DPPH• em percentagem.

Não foi possível realizar testes para uma maior gama de concentrações de ácido cítrico, visto que é necessária uma grande quantidade em gramas do composto. Neste caso foram utilizadas 64,3743g de ácido cítrico e, de acordo com as previsões da Figura III.3, seria necessário aumentar a dose para o dobro da quantidade em gramas para que se pudesse obter, possivelmente, perto de 100% de inibição. Porém, especula-se que comportamento linear da relação entre a percentagem de inibição de DPPH e a concentração do antioxidante se mantenha para intervalos de concentração mais altos.

Procedeu-se de igual modo para o teste do antioxidante galato de propilo, preparando-se uma solução mãe num balão de 0,5L por diluição de 0,0028g de galato de propilo em etanol puro, tendo como objetivo a preparação de 10 soluções com concentração conhecida de galato de propilo. Depois da adição de DPPH a cada solução e terminada a reação da mistura, foi também medida a absorvância das soluções no comprimento de onda de 515nm, com a utilização do mesmo branco. Os resultados obtidos encontram-se na Figura III.4 e verifica-se que descrevem uma curva de regressão quadrática. Tal como no caso do ácido cítrico, a

atividade antioxidante do galato de propilo é diretamente proporcional à sua concentração, mas apenas até a sua concentração atingir 15 μ M, onde se nota uma queda na percentagem de inibição do DPPH e que significa que a atividade antioxidante do galato de propilo começa a diminuir.

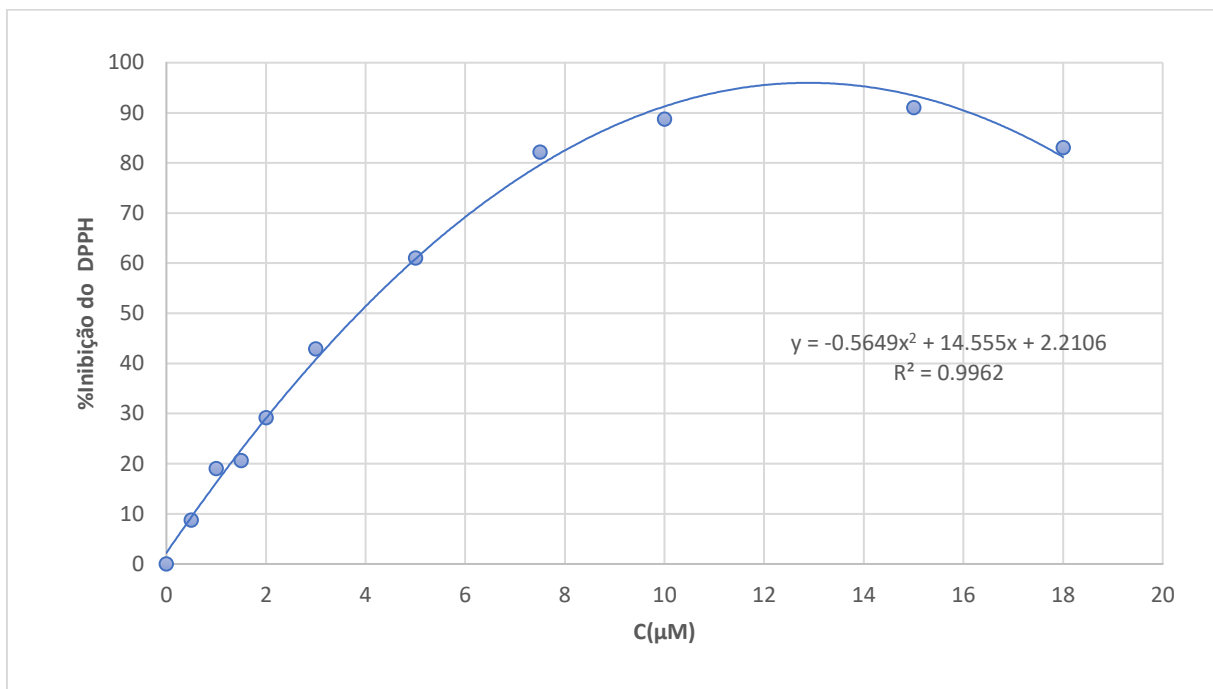


Figura III.5 - Concentração de galato de propilo em função da sua atuação na inibição do DPPH• em percentagem.

Por análise das Figuras III.3 e III.4, constata-se que o efeito inibidor do anti-oxidante galato de propilo é muito mais eficaz do que o ácido cítrico, visto que fornece maior inibição em concentrações muito inferiores às concentrações do ácido cítrico e as soluções com galato de propilo requerem uma menor quantidade de massa do composto para atingir a concentração pretendida.

O ácido cítrico é um antioxidante secundário e atua na captura de espécies propícias ao início de reações, ou seja, previne a ocorrência do passo de iniciação. Por outro lado, o galato de propilo é considerado um antioxidante primário, pois incide no passo de propagação, tendo uma influência mais eficaz nas reações radicalares do que um antioxidante secundário. Os

resultados das Figuras III.3 e III.4 descrevem esta teoria, na medida em que mostram a eficácia superior da atividade antioxidante do galato de propilo.

No entanto, a partir de 15 μ M de galato de propilo, a percentagem de inibição decresce. Este último resultado afirma que existe um limite de concentração máximo na utilização de galato de propilo. Sabendo isto, o modo de administração do galato de propilo terá que ser deveras rigoroso para garantir o sucesso desse antioxidante.

É de realçar que, por analogia à Figura 4, poderá existir um limite máximo de concentração para o qual a atividade antioxidante do ácido cítrico atinge o seu limite de eficácia, tal como no caso do galato de propilo. Infelizmente não será possível comprovar a existência de um limite, mas isso não deverá afetar a aplicação de ácido cítrico nos produtos da empresa, visto que os colaboradores da empresa EGEO Solventes S.A. afirmaram que não utilizam concentrações de ácido cítrico acima dos 600nM na aplicação de antioxidante em solventes limpos, sendo este, também, um dos fatores que leva a empresa a recorrer ao ácido cítrico.

Findo o estudo da atividade antioxidante do galato de propilo e do ácido cítrico, o próximo passo será avaliar a sua aplicação em amostras de solvente limpo disponibilizado pela empresa para o efeito. Esse estudo é uma das etapas mais importantes na aplicação de antioxidantes, pois irá definir a quantidade adequada de antioxidante a administrar numa amostra de solvente.

~

CAPÍTULO IV

Estudo da aplicação de antioxidantes nos solventes reciclados

Neste capítulo irá ser estudado o efeito dos antioxidantes previamente selecionados, o galato de propilo e o ácido cítrico, sobre algumas amostras de solvente limpo disponibilizadas pela EGEO Solventes, S.A, com o objetivo de verificar se a sua aplicação é ou não viável.

IV.1 - Descrição do método de administração de antioxidantes em amostras de solventes

Agora que se conhece o comportamento da atividade antioxidante do galato de propilo e do ácido cítrico quando reagem com DPPH, o próximo objetivo é analisar o comportamento de DPPH em relação a uma amostra de solvente orgânico limpo. Para tal, deve-se introduzir uma quantidade conhecida de DPPH numa determinada quantidade de amostra de solvente orgânico limpo e, assim que a mistura termine a reação, ler o valor de absorvância da mistura num espectrofotômetro. Este valor irá corresponder a uma percentagem de inibição de DPPH que pode ser calculado a partir da Equação 1, enunciada no Capítulo III.

Tal como mencionado no Capítulo II, foi utilizado como branco uma solução de 1mL de DPPH• de 0,2mM diluído em 3mL de etanol puro e o valor obtido foi $A_{DPPHbranco} = 0,5175$, seguindo a equação (1).

$$\%Inibição\ do\ DPPH = \frac{A_{DPPHbranco} - A_{DPPHamostra}}{A_{DPPHbranco}} \times 100 \quad (1)$$

O valor de percentagem de inibição de DPPH obtido irá corresponder a uma determinada concentração de antioxidante quando lido nos gráficos da Figura 3 ou da Figura 4, relativamente ao ácido cítrico ou ao galato de propilo, respetivamente.

Após encontrar o valor de concentração de antioxidante correspondente ao valor de percentagem de inibição de DPPH obtido para uma determinada amostra de solvente, a quantidade em massa de antioxidante a administrar pode ser calculada pela Equação 2.

$$m_{antioxidante} = [antioxidante]_{\%inibição\ pretendida} \cdot V_{solvente} \cdot M_{antioxidante} \quad (2)$$

O estudo que permite chegar a esta equação possibilita a simplificação do doseamento adequado de antioxidantes numa amostra de solvente orgânico, visto que pela Equação 2 é possível uma aplicação direta de antioxidante na amostra de solvente orgânico, sem a necessidade de preparação uma solução de antioxidante com a concentração pretendida.

IV.2 - Testes de administração de antioxidantes em amostras de solventes orgânicos

Para dar início ao estudo do comportamento dos antioxidantes ácido cítrico e galato de propilo, foram escolhidas as seguintes amostras de solvente orgânico limpo: Carmona (Lote TS051801), Ecosolve 01 (Lote SL180076), Ecosolve 01 (Lote TL01804) e Indaver.

A cada uma dessas amostras, foram retiradas alíquotas de 3mL que introduziram num recipiente apropriado para leitura no espectrofotómetro. Em cada recipiente introduziu-se 1mL de DPPH com uma concentração de 0,2mM e, de seguida, agitaram-se as misturas até a solução ficar homogénea. Após um tempo de espera de 30min de modo a certificar que a reação entre o DPPH e a amostra estaria terminada, recorreu-se à utilização do espectrofotómetro para realizar as leituras de absorvância de cada mistura. Os resultados encontram-se nas tabelas seguintes para cada diferente tipo de amostra.

Tabela IV.1 – Valores de absorvância e atividade de antioxidante obtidos cada amostra de solvente orgânico fornecidos pela empresa EGEO Solventes S.A. para testes com antioxidante.

Amostra de Solvente Orgânico		Absorvância	Absorvância média	Inibição DPPH (%)
Ecosolve 01 (Lote SL180076)	1	0,2598	0,2559	50,55
	2	0,2520		
Ecosolve 01 (Lote TL01804)	1	0,2396	0,23495	54,60
	2	0,2303		
Carmona (Lote TS051801)	1	0,4101	0,4114	20,50
	2	0,4127		
Indaver	s/ luz	-	0,2267	56,19
	c/ luz	-	0,2412	53,39

Para o caso do solvente orgânico Indaver, foi conduzida uma análise adicional onde se expôs uma das amostras à luz solar, tirando partido do facto de existir uma grande quantidade deste solvente disponível no laboratório da empresa que permitiu efetuar testes acrescidos. Segundo os colaboradores da empresa EGEO Solventes S.A., este é o solvente mais

problemático no que toca ao desenvolvimento de coloração após exposição a luz. Então, para que se pudesse comparar o efeito do antioxidante antes e depois da exposição à luz solar, que geralmente induz uma cor de amarelo forte sobre o solvente orgânico, deixou-se uma amostra de Indaver exposta à luz solar durante 5 dias e só depois é que se procedeu à adição de DPPH e medida a sua absorvância. Desta forma, é possível ter uma noção de se o antioxidante utilizado terá atividade antioxidante suficiente para reverter o efeito que a luz solar provoca ao induzir reações de oxidação no solvente orgânico e se este será, de facto, possível estabilizar pelo antioxidante.

Na Tabela IV.2 estão representados os resultados da aplicação de antioxidante conforme a metodologia mencionada, ou seja, sabendo a percentagem de inibição de DPPH, procurou-se a concentração de antioxidante correspondente no respetivo gráfico relativo à atividade antioxidante numa solução com DPPH de cada antioxidante estudado. De seguida, aplicou-se essa mesma concentração à amostra de solvente orgânico e aguardou-se um certo intervalo de tempo pelo resultado final.

Tabela IV.2 – Resultados visuais obtidos pelos testes de aplicação de ácido cítrico em cada solvente orgânico fornecidos pela empresa EGEO Solventes S.A., onde a concentração de antioxidantes corresponde à concentração necessária para a percentagem de inibição requerida para garantir a sua eficácia, de acordo com a Figura III.3.

Amostra		Inibição DPPH (%)	[Ácido Cítrico] (mM)	Aspeto Inicial	Resultados (após 5 dias de exposição solar)
Ecosolve 01 (Lote SL180076)	c/ antioxidante	50,55	670	Incolor	Incolor
	s/ antioxidante		-	Incolor	Amarelo claro
Ecosolve 01 (Lote TL01804)	c/ antioxidante	54,60	725	Incolor	Incolor
	s/ antioxidante		-	Incolor	Amarelo claro
Carmona (Lote TS051801)	c/ antioxidante	20,50	300	Incolor	Amarelo claro
	s/ antioxidante		-	Incolor	Amarelo forte
Indaver	s/ luz	56,19	746	Incolor	Amarelo forte
			-	Incolor	Amarelo muito escuro
	c/ luz	53,39	709	Amarelo forte	Amarelo muito escuro, acastanhado
			-	Amarelo forte	Amarelo muito escuro, acastanhado

Tabela IV.3 – Resultados visuais obtidos pelos testes de aplicação de galato de propilo em cada solvente orgânico fornecidos pela empresa EGEO Solventes S.A., onde a concentração de antioxidantes corresponde à concentração necessária para a percentagem de inibição requerida para garantir a sua eficácia, de acordo com a Figura III.4.

Amostra		Inibição DPPH (%)	[Galato de Propilo] (μM)	Aspeto Inicial	Resultados (após 5 dias de exposição solar)
Ecosolve 01 (Lote SL180076)	c/ antioxidante	50,55	4	Incolor	Incolor
	s/ antioxidante		-	Incolor	Incolor
Ecosolve 01 (Lote TL01804)	c/ antioxidante	54,60	4	Incolor	Incolor
	s/ antioxidante		-	Incolor	Amarelo claro
Carmona (Lote TS051801)	c/ antioxidante	20,50	1,5	Incolor	Incolor
	s/ antioxidante		-	Incolor	Amarelo claro
Indaver	s/ luz	56,19	4	Incolor	Amarelo forte
			-	Incolor	Amarelo muito escuro
	c/ luz	53,39	4	Amarelo forte	Amarelo muito escuro, acastanhado
			-	Amarelo forte	Amarelo muito escuro, acastanhado

Por análise às Tabelas IV.2 e IV.3, é possível concluir que a administração de antioxidantes atenua o aparecimento de cor nas soluções de solvente orgânico, mas que não é um método cem por cento viável, pois apresenta, também, resultados negativos em certos solventes. É claramente visível que o galato de propilo tem maior eficácia antioxidante do que o ácido cítrico. A aplicação de galato de propilo tem um resultado muito positivo nos lotes de Ecosolve 01, que não apresentam qualquer tonalidade de cor e que correspondem exatamente ao resultado final que se pretende. Infelizmente, o seu correto doseamento requer imensa precisão nas quantidades medidas, visto que estas quantidades são invariavelmente baixas, e isso é uma desvantagem grande a nível industrial, onde são efetuadas medições por diferentes colaboradores e acrescem facilmente erros de medição. A EGEO Solventes S.A. recorre à aplicação de ácido cítrico, nomeadamente, pelas quantidades a administrar serem de uma gama de valores mais altos, o que ameniza a possibilidade de erros.

Os resultados para o solvente orgânico Indaver foram insatisfatórios, porém nota-se que ocorreu um certo efeito antioxidante, porque as amostras que não contiveram antioxidante adquiriram uma tonalidade mais escura ou acentuada do que as amostras que continham alguma concentração de antioxidante. Por outro lado, o efeito do galato de propilo no solvente Carmona manteve a solvente incolor, ao contrário do ácido cítrico que não gerou os resultados pretendidos. Nota-se, então, uma ação inibidora mais eficaz no galato de propilo do que no ácido cítrico.

CAPÍTULO V

Conclusões e Recomendações

Este capítulo visa abordar as conclusões obtidas na presente dissertação e a enumerar algumas recomendações para a continuação da investigação da inibição do parâmetro da cor em solventes orgânicos recuperados.

V.1 – Conclusões

Após uma investigação minuciosa ao processo de recuperação de solventes orgânicos da EGEO Solventes S.A e a realização de uma destilação fracionada, a nível laboratorial, com uma coluna de enchimento, verificou-se que pode sair destilado pigmentado a certas temperaturas de ebulição. Isto pode-se dever ao arrastamento de componentes cromóforos através de vapores, devido ao elevado caudal destes vapores. No entanto, a EGEO efetua uma segunda destilação após um processo de secagem com cloreto de ácido, para que a quantidade de água atinja os valores impostos pelo mercado, e a maior parte destes componentes cromóforos acabam por ficar retidos no fundo do ebulidor, não passando para o produto final.

Outro problema relativo ao parâmetro da cor está associado ao facto de alguns solventes orgânicos recuperados acabarem por adquirir cor quando em contato com a luz ou oxigénio. O produto final é armazenado em recipientes de plástico transparentes e, ao longo do tempo, ocorre uma reação à luz que origina a formação de espécies cromóforas, através de reações radicalares. A estabilização destes produtos finais e inibição de cor nos mesmos foi alcançada em alguns casos, mesmo ao longo de uma exposição à luz solar, através do método de doseamento de antioxidante, baseado na sua atividade antioxidante relativamente ao DPPH. O método aparenta ser falível, visto que não forneceu os resultados pretendidos para todo o tipo de solventes orgânicos recuperados, nomeadamente o lote de Indaver, onde não se verificou qualquer resultado positivo.

Dos dois antioxidantes avaliados nesse método, o ácido cítrico e o galato de propilo, observou-se maior capacidade inibidora no galato de propilo e maior eficiência na sua utilização. Por outro lado, a utilização de galato de propilo está associada a possíveis erros de medição, devido às quantidades administradas consistirem numa gama de valores de massa muito pequena e caso a quantidade administrada diferente do valor ideal, há a probabilidade de que não seja obtido o efeito desejado correspondente à inibição da cor. Assim, a empresa EGEO Solventes S.A. tem preferência na utilização de ácido cítrico para o efeito, especialmente devido ao facto de a empresa aplicar o antioxidante sem recorrer a um método de doseamento teórico, mas sim por tentativa e erro, ou seja, o doseamento de ácido cítrico não é calculado antecedendo a sua aplicação.

Foi efetuado um estudo com o intuito de analisar a composição de cada amostra de solvente orgânico por cromatografia gasosa antes e depois de 5 dias de exposição solar, pois durante esses dias os solventes apresentam uma mudança de tonalidade de transparente para amarelado. Ao analisar uma amostra de solvente limpo por destilação simples, os valores na composição da amostra não apresentam diferenças significativas que possam indicar a causa do aparecimento de cor. Porém, verificou-se que existe uma grande percentagem de compostos desconhecidos, não reconhecidos pela base de dados da empresa. O mesmo estudo foi realizado para amostras de solvente limpo por destilação fracionada, onde se separaram as amostras de solvente limpo em frações com diferentes pontos de ebulição. Para este caso, notou-se que a percentagem de composição desconhecida era muito menor, apesar de ainda estar presente. Conclui-se que existe a possibilidade que existam compostos indutores de cor dentro da percentagem desconhecida da composição das amostras de solvente, mas não foi possível conduzir outras análises para o comprovar.

Por fim, foram sugeridos novos métodos de armazenamento, mas a empresa rejeitou esta proposta enunciando que essa metodologia poderia funcionar dentro das instalações da empresa, porém, os produtos finais são vendidos a clientes e caso os solventes orgânicos recuperados adquirissem cor fora das instalações da EGEO Solventes S.A., a empresa iria perder a confiança dos seus clientes e credibilidade no mercado de solventes.

V.2 – Recomendações

Recomenda-se um estudo mais exaustivo a nível laboratorial e, posteriormente, a nível industrial do método de administração de antioxidantes descrito na dissertação, visto que este demonstrou uma certa eficácia na inibição de cor que talvez possa replicada para uma maior gama de solventes orgânicos recuperados. É fulcral definir espectroscopicamente o solvente destilado e tratado com os antioxidantes durante várias semanas

A razão da empresa recorrer ao ácido cítrico está relacionada com a sua fácil aplicabilidade. No entanto, tendo em conta que a aplicação de galato de propilo resulta numa maior eficácia para o controlo da cor em solventes regenerados, uma possível solução para a

difícil administração do mesmo seria a pré-preparação de soluções de galato propilo em laboratório com as concentrações correspondentes ao seu potencial de inibição, de forma a que o antioxidante possa ser aplicado, por solubilização do mesmo, em solventes recuperados.

Tendo em conta que existe uma percentagem desconhecida na composição das amostras de solvente, seria aconselhado efetuar futuras análises minuciosas a amostras de solvente na tentativa de perceber se um desses compostos desconhecidos poderia ser o causador da aquisição de cor.

Para o controlo da tonalidade do destilado ao longo da coluna, existe a possibilidade de implementar fotómetros em linha. Deste modo, talvez fosse possível verificar, a nível industrial, a ocorrência de arrastamento de compostos cromóforos através de vapores durante a destilação.

Referências bibliográficas

- [1] Vieira, Hélder; Controlo do teor de cor em solventes regenerados; Universidade de Aveiro, 2012
- [2] Fernandes, Ricardo; Controlo de parâmetros físico-químicos em solventes regenerados; Universidade de Coimbra, 2017
- [3] Recuperação / Regeneração de Solventes; Serviços EGEO, [Consultado em Março 2018]; Disponível em URL:
<http://www.egeo.pt/servicos/area/115>
- [4] Singh, Satyendra Impact of color on marketing, Department of Administrative Studies, University of Winnipeg, Canada, 2016 p. [793-788]
- [5] Nimse, Satish Balasaheb e Palb, Dilipkumar; Free radicals, natural antioxidants, and their reaction mechanisms, RSC Adv., 2015
- [6] Free Radical Oxidation of Lipids; Chemistry and Biology of Lipid Oxidation and Metabolism, Xu Lab; [Consultado em Julho 2018]; Disponível em URL:
<http://faculty.washington.edu/libinxu/free-radical-oxidation/>
- [7] Initiation, Propagation, Termination; James, Alkanes, Organic chemistry 1, organic reactions, [Consultado em Julho 2018]; Disponível em URL:
<https://www.masterorganicchemistry.com/2013/09/06/initiation-propagation-termination/>
- [8] Brand-Williams, W. e al, Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity, Departement Science de l'Aliment, França, 1994
- [9] Robinson, C.S., e E.R. Gilliland; Elements of Fractional Distillation, McGraw-Hill, New York, 1950, 4ªed, p. [101–106]
- [10] Métodos para determinação de atividade antioxidante in vitro em substratos orgânicos, Scientific Eletronic Library Online (SCIELO); [Consultado em Julho 2018]; Disponível em URL:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010001000033

- [11] Moraes, Ana Maria Carvalho e Andreza Ribeiro Simioni; Determinação da atividade antioxidante em geleia de goiaba comercial; Universidade do Vale do Paraíba/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (UNIVAP), Brasil
- [12] Morrison RTB, R.N.; Química orgânica, Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 13^o ed., 1996.
- [13] Molyneux, P., The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity, Songklanakarin J. Sci. Technol., 2004, ed. 26(2); p [211-219]
- [14] Pontis, J. Alves et al; Color, phenolic and flavonoid content, and antioxidant activity of honey; Brazil, 2014
- [15] Lo Scalzo, R. Organic acids influence on DPPH scavenging by ascorbic acid; Food Chemistry; 2008, ed. 107(1); p. [40-43]
- [16] Garcia, Eugenio José et al; Antioxidant Activity by DPPH Assay of Potential Solutions to be Applied on Bleached Teeth, Braz Dent J, 2012 ed. 23(1), p. [22-27]
- [17] Kedare, Sagar B. e R. P. Singh; Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay; J Food Sci Technol., 2011 ,ed. 48(4): p. [412–422]
- [18] Sharma, Om P. et al, Analytical Methods DPPH antioxidant assay revisited, Food Chemistry, 2012, 130^o ed, p. [1036–1043]

